

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 08 L/04

C 09 D 3/72

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 14 815 A 1

11

Offenlegungsschrift

28 14 815

22

Aktenzeichen: P 28 14 815.4

23

Anmeldetag: 6. 4. 78

24

Offenlegungstag: 19. 10. 78

30

Unionspriorität:

37 33 31

7. 4. 77 V.St.v.Amerika 785579

54

Bezeichnung: Wässrige Urethandispersionen und Codispersionen

71

Anmelder: W.R. Grace & Co., Cambridge, Mass. (V.St.A.)

74

Vertreter: Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72

Erfinder: Isgur, Irving E., Framingham; Alexander, Robert R., Milford;
Moy, Thomas P., Brighton; Mass. (V.St.A.)

DE 28 14 815 A 1

10.78 809 842/828

20/80

DEUTSCHES PATENTAMT

W.R. Grace & Co.
62 Whittemore Avenue
Cambridge, Mass. 02140 / V.St.A.

(Prio: 7. April 1977
US 785 579 - 14871)

Hamburg, 4. April 1978

Wäßrige Urethandispersionen und Codispersionen

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wäßrige Dispersion eines kationisch stabilisierten, hydrophilen Polyoxoalkylen-Urethan-Präpolymeren, dessen Isocyanatgruppen durch Bildung eines Kondensationsproduktes mit einem Oxim verkappt sind, das verkappte Präpolymere mit Wasser dispergierbar ist und eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat.
2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Butanonoxim vorhanden ist.

809842/0828
ORIGINAL INSPECTED

3. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Acetonoxim vorhanden ist.
4. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Cyclohexanoxim vorhanden ist.
5. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,5 bis 5 hat.
6. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente des Präpolymeren Polyoxyethylen vermischt mit einem monomeren Alkohol mit 3 Hydroxylgruppen je Mol vorhanden ist.
7. Wässrige Dispersion nach Anpruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von etwa 1,5 bis 3,5 hat.
8. Anionisch stabilisierte, wässrige Codispersion eines verkappten Urethan-Präpolymeren und eines synthetischen Polymerlates, die einen Feststoffgehalt von nicht mehr als etwa 50 % hat und worin das verkappte Präpolymer das Kondensationsprodukt eines hydrophilen Polyoxyalkylenurethanpräpolymeren mit einem Oxim ist, das eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat.

809842/0828

9. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Butanonoxim vorhanden ist.
10. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Acetonoxim vorhanden ist.
11. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxim Cyclohexanonoxim vorhanden ist.
12. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der synthetische Polymerlatex einen pH-Wert von wenigstens 6 hat und bei einem pH-Wert von 9,5 bis 11 wenigstens eine halbe Stunde stabil ist.
13. Wässrige Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert von wenigstens 9 hat.
14. Wässrige Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 5 Gew.% des Feststoffgehaltes aus dem verkappten Präpolymeren besteht.
15. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 50 Gew.% des Feststoffgehaltes aus dem verkappten Präpolymeren besteht.

809842/0828

16. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Latex ein Styrol-Butadien-Latex vorhanden ist.
17. Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Latex ein Acryl-Latex vorhanden ist.
18. Wässrige Codispersion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente des Präpolymeren Polyoxyethylenglykol vermischt mit einem monomeren Alkohol mit 3 Hydroxylgruppen je Mol vorhanden ist.
19. Codispersion nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als monomerer Alkohol Trimethylolpropan oder Trimethylolethan vorhanden ist.
20. Verfahren zur Herstellung einer kationisch stabilisierten, wässrigen Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man ein verkapptes Urethan-Präpolymer in Wasser in Anwesenheit von einem pH-Wert von etwa 1,5 bis 5 ergebender Menge an Säure dispergiert, und als verkapptes Präpolymer das Kondensationsprodukt eines hydrophilen Polyoxyethylen-Urethan-Präpolymeren mit einem Oxim, das eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat, verwendet.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Butanonoxim verwendet.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Acetonoxim verwendet.
23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Cyclohexanonoxim verwendet.
24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolkomponente in dem Präpolymeren ein Gemisch aus Polyoxyethylenglykol mit einem monomeren Alkohol mit 3 Hydroxylgruppen je Mol verwendet.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomeren Alkohol Trimethylolpropan oder Trimethylolethan verwendet.
26. Verfahren zur Herstellung einer anionisch stabilisierten, wässrigen Codispersion eines verkappten Urethan-Präpolymeren und eines synthetischen Polymer-Latex, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (1) eine (A) wässrige Dispersion eines kationisch stabilisierten hydrophilen Polyoxyalkylen-Urethan-Präpolymeren, dessen Isocyanatgruppen durch Bildung eines Kondensationsproduktes mit einem Oxim verkappt

809842/0828

sind und das in Wasser dispergierbar ist und eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat mit einem (B) wässrigen synthetischen Polymer-Latex mit einem pH-Wert von wenigstens 6 vermischt, und

- (2) den pH-Wert der resultierenden Codispersion auf wenigstens 9 einstellt.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Butanonoxim verwendet.
28. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Acetonoxim verwendet.
29. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oxim Cyclohexanonoxim verwendet.
30. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man einen synthetischen Polymerlatex verwendet, der einen pH-Wert von wenigstens 6 hat und bei einem pH-Wert von 9,5 bis 11 wenigstens eine halbe Stunde stabil ist.
31. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man das verkappte Präpolymer in einer solchen Menge verwendet, daß es wenigstens 5 Gew.% des Feststoffgehaltes ausmacht.

809842/0828

32. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man das verkappte Präpolymer in einer solchen Menge verwendet, daß es wenigstens 50 Gew.% des Feststoffgehaltes ausmacht.
33. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Styrol-Butadien-Latex verwendet.
34. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Acryllatex verwendet.
35. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolkomponente des Präpolymeren Polyoxyethylen-glykol vermischt mit einem monomeren Alkohol mit drei Hydroxylgruppen je Mol verwendet.
36. Verfahren nach Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, daß man als monomeren Alkohol Trimethylolpropan oder Trimethylolethan verwendet.
37. Laminat, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Substrat mit einem darauf aufgebrachten und damit verhafteten Polyurethanüberzug enthält, der durch Auftragen einer wäßrigen Dispersion eines oxim-verkappten, hydrophilen Polyoxalkylen-Urethan-Präpolymeren auf das Substrat und anschließende Härtung bei einer Temperatur von wenigstens 120°C gebildet ist.

809842/0828

38. Laminat nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Polyester ist.
39. Laminat nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Vliesstoff ist.
40. Laminat nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Polyurethanfolie ist.
41. Laminat nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente des Urethan-Präpolymeren ein Gemisch aus Polyoxyethylenglykol mit einem monomeren Alkohol mit drei Hydroxylgruppen je Mol ist.
42. Laminat nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß der monomere Alkohol Trimethylolpropan oder Trimethylolethan ist.
43. Laminat, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Substrat und einen darauf getragenen, darauf verteilten und daran anhafteten Polyurethan/Latex-Überzug enthält, der durch Auftragen einer anionisch stabilisierten, wäßrigen Codispersion eines verkappten Urethanpräpolymeren und eines synthetischen Polymerlatex auf die Oberfläche des Substrates gebildet ist, wobei die Codispersion einen Feststoffgehalt von nicht mehr als etwa 50 % hat,

809842/0828

das verkappte Präpolymer das Kondensationsprodukt eines hydrophilen Polyoxyalkylenurethanpräpolymeren mit einem Oxim ist, das eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat, und der Überzug durch Erhitzen auf eine Temperatur von etwa 120°C gehärtet worden ist.

44. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Polyester ist.
45. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat ein Vliesstoff ist.
46. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine Polyurethanfolie ist.
47. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente des Urethanpräpolymeren ein Gemisch aus Polyoxyethylenglykol mit einem monomeren Alkohol mit drei Hydroxylgruppen je Mol ist.
48. Laminat nach Anspruch 47, dadurch gekennzeichnet, daß der monomere Alkohol Trimethylolpropan oder Trimethylolethan ist.
49. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 50 % des Feststoffgehaltes der wässrigen Co-dispersion verkapptes Präpolymer sind.

809842/0828

2814815

- 10 -

50. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Latexkomponente der wäßrigen Codispersion ein Styrol-Butadien-Latex ist.
51. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Latexkomponente der wäßrigen Codispersion ein Acryllatex ist.
52. Laminat nach Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Oximkomponente des verkappten Präpolymeren Butanon-oxim ist.

809842/0828

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine wäßrige Dispersion eines verkappten Urethan-Präpolymeren und wäßrige Codispersionen des verkappten Präpolymeren mit einem synthetischen Polymer-latex und umfaßt auch Verfahren zur Herstellung der Dispersion des verkappten Präpolymeren und der Präpolymer/Latex-Codispersionen sowie der nach dem Aushärten der wäßrigen Dispersionen daraus gebildeten Überzügen, Filme und Folien bzw. die mit solchen Lackierungen überzogenen Produkte.

Es ist allgemein bekannt, daß Polyurethane hervorragende Dauer-elastizität (z.B. Abriebwiderstand, Härte, hohe Zugfestigkeit) und Lösungsmittelbeständigkeit im Vergleich mit "gummiartigen" Stoffen, wie beispielsweise Styrol-Butadien (SBR)-, Butadien- und sogar Acrylatharzen haben. Diese Eigenschaften der Dauer-elastizität und Lösungsmittelbeständigkeit machen Polyurethane zu bevorzugten Harzsystemen für die Herstellung von Überzugs-materialien und Formmassen. Bei der Bildung der Polyurethane wird das Polymer im allgemeinen in einem organischen Lösungs-mittel dispergiert oder gelöst. Nachteilig ist, daß der Ein-satz von Lösungsmitteln sich erheblich verteuert hat. Darüber hinaus bringt die Entfernung von Lösungsmittel ökologische Probleme mit sich, wodurch mit Lösungsmittel arbeitende Verfahren noch aufwendiger werden.

809842/0828

Man hat, um die mit der Verarbeitung von lösungsmittelhaltigen Systemen verbundenen Probleme zu umgehen, wäßrige Polyurethan-Latices entwickelt. Allerdings ergeben diese Latices nicht die mit lösungsmittelhaltigen Systemen erreichbaren hohen Dauerelastizitäten und chemischen Beständigkeiten, was für viele Anwendungszwecke unvorteilhaft ist. Die Eigenschaften solcher Polyurethanlatices ähneln, insbesondere bei Lackierungen, mehr denjenigen, die man mit üblichen "gummiartigen" Harzsystemen, wie beispielsweise SBR, erreicht. Da auch die Kosten von Polyurethan-Latices relativ hoch liegen, hat man für viele Anwendungszwecke weiterhin die konventionellen Latices (SBR und Acrylharze) benutzt.

Derzeit besteht jedoch Bedarf an gegenüber den Eigenschaften konventioneller Latices qualitativ höherwertigen Produkten, die in ihren Eigenschaften den Polyurethanen auf Lösungsmittelbasis näherkommen. Speziell werden in Art üblicher wäßriger Latexsysteme aufgebaute Überzugsmaterialien benötigt, die verbesserte Zähigkeit bzw. Dauerelastizität und höhere Lösungsmittelbeständigkeit möglichst ohne oder mit nur geringem Einsatz organischer Lösungsmittel bringen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Dispersio-
nen von Polyurethan-Präpolymeren und Codispersionen solcher
Präpolymeren mit synthetischen Polymerlatices in Vorschlag

809842/0828

zu bringen, die gute mechanische Stabilität und guten Widerstand gegen Einfrier-Auftauzyklen haben und Überzüge, Filme und Folien sowie imprägnierte Produkte mit guten physikalischen Eigenschaften ergeben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind dementsprechend wässrige Dispersionen eines kationisch stabilisierten hydrophilen Polyoxyalkylen-Urethan-Präpolymeren, dessen Isocyanatgruppen durch Bildung eines Kondensationsproduktes mit einem Oxim verkappt sind, das verkappte Präpolymere in Wasser dispergierbar ist und eine Zersetzungstemperatur von etwa 140 bis 180°C hat. Der Ausdruck "Zersetzungstemperatur" besagt, daß das NCO/Oxim-Kondensationsprodukt sich zersetzt, weil das Reaktionsgleichgewicht infolge Erhitzung in Richtung der Bildung der ursprünglichen NCO- und Oximgruppen verschoben ist. Die Ausdrucksweise "kationisch stabilisiert" wird mit Bezug auf die wässrige Dispersion des verkappten Präpolymeren benutzt und soll besagen, daß die Dispersionen einen sauren pH-Wert haben, ein Zeichen dafür, daß Wasserstoffkationen vorhanden sind.

Die Erfindung betrifft auch anionisch stabilisierte wässrige Codispersionen des verkappten Urethan-Präpolymeren mit einem synthetischen Polymerlatex. Der Ausdruck "anionisch stabilisiert" weist darauf hin, daß die für die erfindungsgemäßen

809842/0828

Zwecke brauchbaren Latices mittels üblicher anionischer Emulgatoren, wie beispielsweise Natriumstearat, Kaliumlaurat, Morpholinoleat, Natriumlaurylsulfat, Natrium-2-ethylhexylsulfat, Natriumxylolsulfonat, Natriumnaphthalinsulfonat, Natriumalkynaphthalinsulfonat, Natriumsulfosuccinat, Natriumoleinsäuresulfonat, Natriumkastorölsulfonat, ein Natriumfettalkoholsulfat enthaltendes Glycerinmonostearat, eine Seife enthaltendes Glycerinmonostearat und dergleichen stabilisiert sind.

Wenn man diese zuvor angegebenen wässrigen Dispersionen auf eine Fläche aufsprüht und zwecks Aushärtung erhitzt, zersetzt sich das verkappte Präpolymere, es werden hoch aktive Isocyanatgruppen frei, die mit den Hydroxyl-, Amin- oder sonstigen vorhandenen aktiven Wasserstoff tragenden Gruppen unter Bildung von Überzügen und Filmen reagieren. Besonders vorteilhaft sind Codispersionen mit einem Acryllatex, denn die daraus gebildeten Überzüge und Filme haben hervorragende Eigenschaften, die sich mit denen der aus lösungsmittelhaltigen Polyurethansystemen gefertigten Produkten vergleichen lassen. Ein weiterer Vorteil der wässrigen Dispersionen besteht darin, daß sie vergleichsweise stabil sind; man kann die wässrigen Dispersionen in Trommeln, für die Verschiffung vorgesehenen Containern usw. über Zeitspannen von 6 Monaten und länger aufbewahren, ohne daß ein nennenswertes Absetzen

809842/0828

von Feststoffanteilen aus der Dispersion erfolgt. Sofern jedoch gelegentlich ein solches geringfügiges Absetzen dennoch auftritt, kann man durch einfache Mischverfahren solche Feststoffanteile erneut redispersieren.

Die Ausdrucksweise "Feststoffe bzw. Feststoffanteile" bezeichnet die aktiven Komponenten der wäßrigen Dispersionen. In der wäßrigen Dispersion des verkappten Präpolymeren beträgt der Feststoffanteil die prozentuale Gewichtsmenge des verkappten Präpolymeren, bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Dispersion. Die Gewichtsanteile an Säure, Tensiden und sonstigen mitverarbeiteten Zusätzen sind darin nicht eingeschlossen. In ähnlicher Weise beträgt der Feststoffgehalt der wäßrigen Codispersionen das Gewicht des Polymerlatex und des verkappten Präpolymeren, wobei wiederum die Tenside oder sonstigen Zusatzbestandteile unberücksichtigt bleiben. Der prozentuale Gewichtsanteil an Feststoffen ist demzufolge das Gewicht an verkapptem Präpolymeren plus Latex dividiert durch das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Für die Herstellung des verkappten Präpolymeren werden das Oxim und das Präpolymere einfach bei Temperaturen von 50 bis 70°C während einer Zeitspanne von etwa einer halben bis 1 1/2 Stunden vermischt. Ein Lösungsmittel ist nicht erforderlich; es können jedoch Stoffe wie Butylcellosolveacetat

809842/0828

verwendet werden. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise solche Substanzen, die weder mit dem Oxim noch mit den Urethangruppen reagieren. Es ist nicht erfundungs-wesentlich, wie hoch die eingesetzte Menge an Oxim in Relation zu den Isocyanatgruppen ist. Bezogen auf die Mole an reaktivem Oxim und vorhandenen NCO-Gruppen sollte das NOH/NCO-Molarverhältnis etwa 0,35 bis 1,3 und vorzugsweise etwa 0,65 bis 1,1 betragen. Es ist besonders vorteilhaft, eine so ausreichende Menge an Oxim einzusetzen, daß dieses vollständig mit den NCO-Gruppen reagiert. Wenn man nachfolgend Wasser zumischt, werden die NCO-Gruppen abgeschirmt, bis die schützenden Komponenten in geeigneter Weise wieder abgespalten werden. In dem Ausmaß, in dem restliche, nicht verkappte NCO-Gruppen verbleiben, werden die NCO-Bindungen zerstört, so daß sie, wenn die wässrige Dispersion verarbeitet wird, keine Vorteile bringen. Aus dem Grund ist es vorteilhaft, das Verkappen vollständig durchzuführen, wenngleich auch gegebenenfalls geringere Mengen an Oxim benutzt werden können.

Für die Herstellung der verkappten Präpolymeren wählt man das Oxim so aus, daß die Zersetzungstemperaturen im Bereich von etwa 140 bis 180°C liegen. Die Zersetzungstemperatur wird beeinflußt von den Bestandteilen, wie beispielsweise Katalysatoren, so daß man zum Aushärten der Dispersionen oder Co-dispersionen auch Temperaturen außerhalb des Bereiches von

809842/0828

140 bis 180°C benutzen kann. Aushärtungstemperaturen von wenigstens 120°C haben sich bei den meist benutzten Aushärtungszeiten auch als brauchbar erwiesen. Wenn man bei niedrigeren Temperaturen aushärtet, benötigt man längere Aushärtungszeiten, es sei denn, es wird ein Katalysator verwendet. Man kann zahlreiche Oxime und Katalysatoren benutzen, wie dies beschrieben ist bei: Petersen, Liebigs Ann. Chem., 562 (1949), Seite 215; Wicks, Progress in Organic Coatings, 3 (1975), Seiten 73 bis 99; und Hill und Mitarbeiter, Journal of Paint Tech., 43 (1971), Seite 55. Oxime mit den zuvor angegebenen Zersetzungstemperaturen sind bei Temperaturen von etwa 80°C flüssige Substanzen, und die Kondensationsprodukte mit Urethan-Präpolymeren (wie nachstehend beschrieben) sind mit Wasser mischbar oder können mit Hilfe von Tensiden in Wasser dispergiert werden.

Bei den Oximen handelt es sich aliphatische, cyclische, geradkettige oder verzweigte Substanzen, die 2 bis 8 (vorzugsweise 3 bis 6) Kohlenstoffatome enthalten.

Die kationisch stabilisierte wässrige Dispersion des verkapp-ten Urethan-Präpolymeren stellt man her durch Dispergieren des verkappten Präpolymeren in Wasser in Anwesenheit einer zur Einstellung eines pH-Wertes von etwa 1,5 bis 5, vorzugsweise etwa 1,5 bis 3,5 ausreichenden Menge an Säure. In der

809842/0828

resultierenden Dispersion beträgt der Feststoffgehalt etwa 40 bis 100 Gew.%. Bei Feststoffgehalten unterhalb etwa 40 % lässt sich die Dispersion meist schwierig stabilisieren. Steigende Konzentrationen bringen dagegen keinerlei Stabilitätsprobleme. Bei der Zubereitung der Dispersion kann man die Säure direkt dem verkappten Präpolymeren zugeben, oder man mischt sie nach Verdünnung mit Wasser bei. Dies ist die bevorzugte Arbeitsweise. Es ist jedoch auch möglich, die Säure zunächst dem Wasser zusammen mit den Tensiden usw. zuzusetzen, und danach das verkappte Präpolymer in dem Wasser zu dispergieren. Es wurde gefunden, daß dann, wenn man den pH-Wert nicht innerhalb des zuvor angegebenen Bereiches hält, Absetzprobleme entstehen und/oder Anteile des verkappten Präpolymeren mit Wasser unter Verkrustungsbildung reagieren. Wie festgestellt werden konnte, sind die wässrigen Dispersionen des verkappten Präpolymeren bei Zimmertemperaturen, beispielsweise 20°C, über Zeitspannen von mehreren Monaten stabil, und sie haben darüber hinaus einen ausgezeichneten Widerstand gegen Einfrier-Auftau-Zyklen. Die Säure hat lediglich die Funktion, den pH-Wert einzustellen. Die verwendete Säure ist nicht erfindungswesentlich. Geeignete Säuren sind beispielsweise Essigsäure und verdünnte Lösungen von Mineralsäuren.

Durch Vermischen der wässrigen Dispersion des kationisch stabilisierten verkappten Urethan-Präpolymeren mit einem einen

809842/0828

pH-Wert von wenigstens 6 aufweisenden synthetischen Polymer-latex werden die anionisch stabilisierten, wäßrigen Codisper-sionen hergestellt. Nach dem Vermischen wird der pH-Wert durch Zusatz einer Base, wie beispielsweise Ammoniumhydroxid, auf wenigstens 9 eingestellt. Da die Base lediglich die Funktion hat, den pH-Wert einzuregulieren, ist es nicht erfindungs-wesentlich, welche spezielle Base benutzt wird. Neben Ammo-niumhydroxid kann man sonstige übliche Substanzen, wie bei-spielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, ebenfalls verwen-den. Man kann alternativ auch vor Zusatz zu der Dispersion des verkappten Präpolymeren den pH-Wert des wäßrigen Latex durch Basenzugabe erhöhen. Gleichgültig, wie man verfährt, muß eine so ausreichende Menge an Base verwendet werden, daß die hohe Acidität der Dispersion des verkappten Präpoly-meren kompensiert und in der Codispersion ein End-pH-Wert von wenigstens 9 eingestellt wird.

Es ist nicht erfindungswesentlich, wie groß der pH-Bereich der Codispersion ist; wesentlich ist vielmehr, daß der pH-Wert bei wenigstens 9 gehalten wird. Liegen die pH-Werte niedriger, entstehen Absetzprobleme. Bevorzugt wird im all-gemeinen ein pH-Bereich von etwa 9,5 bis 11. Der Gesamt-feststoffgehalt der Codispersion beträgt im allgemeinen bis zu etwa 50 %. Annehmbare Gehalte liegen bei etwa 20 bis 50 %, vorzugsweise bei 35 bis 45 %. Die relativen Mengen an verkapptem Präpolymeren und eingesetztem Latex sind nicht

809842/0828

wesentlich. In dem Maße, in dem man die verwendete Menge an verkapptem Präpolymeren vermindert, werden die auf das Präpolymere zurückzuführenden physikalischen Eigenschaften, z.B. die Zugfestigkeit, Härte, Lösungsmittelbeständigkeit, Haltbarkeit, verringert. Das verkappte Präpolymere macht im allgemeinen etwa 5 bis 95 % des Feststoffgehaltes der Codispersion, bevorzugt wenigstens 50 %, aus. Wie oben angegeben, besteht die Restmenge an Feststoffen aus den Feststoffanteilen in dem synthetischen Polymerlatex. Bei der Fertigung der Codispersionen können gegebenenfalls auch gebräuchliche Tenside mit eingesetzt werden, wenngleich die Benutzung von anderen als in dem Latex vorhandenen Tensiden nicht notwendig ist.

Es wurde gefunden, daß die wäßrigen Codispersionen eine Lagerbeständigkeit von wenigstens 3 Monaten haben. Die Codispersionen zeigen auch hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen Einfrier-Auftau-Zyklen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen und/oder Codispersionen kann man unter Verwendung von Walzen, Rakeln oder mittels sonstiger üblicher Aufbringtechniken auf die Oberfläche eines Substrates aufstreichen, anschließend bei etwa 75 bis 150°C etwa 2 bis 20 Minuten lang trocknen und dann etwa 0,5 bis 5 Minuten lang bei etwa 120 bis 250°C aushärten. In ähnlicher Weise kann man aus den wäßrigen Codispersionen Filme und Folien bilden. Für Lackierungen und Überzüge geeignete

809842/0828

Substrate sind beispielsweise Polyurethanfolien und aus anderen Polymeren, wie beispielsweise Polyester, Polyamiden und dergleichen, gebildete Folien oder Oberflächen.

Sofern die Temperatur, auf die erhitzt worden ist, so ausreichend hoch ist, daß Zersetzung der verkappten Präpolymeren erfolgt, sind die genaue Temperaturhöhe und die Erhitzungszeit nicht erfindungswesentlich. Optimale Bedingungen variieren je nach Dicke des gewünschten Überzugs oder Films und der Menge an Wasser in der Dispersion oder Codispersion. Innerhalb der zuvor angegebenen Zeit/Temperatur-Bereiche und bei Verwendung von Dispersionen und Codispersionen mit Feststoffgehalten von 20 bis 50 % haben die hergestellten Filme oder Überzüge eine Dicke von etwa 50 bis 250 μ (2 bis 10 mil). Wie zuvor erwähnt, sind die Filme und Überzüge relativ hart und haben eine entsprechend der verwendeten Menge an verkapptem Präpolymeren gute Lösungsmittelbeständigkeit. Es wurde gefunden, daß Filme und Folien ein "glänzendes" Aussehen haben. In bestimmten Fällen resultierten, wie gefunden wurde, bei Verwendung eines Lösungsmittels, wie Butylcellosolveacetat, Überzüge, die "klebrig" waren. Dies kann man dadurch verhindern, daß man das Lösungsmittel nicht benutzt.

Abgesehen davon, daß man Überzüge und Filme bzw. Folien bilden kann, lassen sich die Dispersionen/Codispersionen zum Imprägnieren von üblichen Substraten, wie beispielsweise

809842/0828

Vliesstoffen oder Geweben aus Baumwolle, Polyester, Rayon, Nylon und ähnlichen gebräuchlichen Fasern, einsetzen. Die imprägnierten Stoffe lassen sich nach dem Härteten auf höhere Zugfestigkeit, verbesserten Verschleißwiderstand und der gleichen bringen.

Die verwendeten synthetischen Polymerlatices haben einen pH-Wert von wenigstens 6 und besitzen die Fähigkeit, wenigstens eine halbe Stunde lang stabil zu bleiben, nachdem der pH-Wert auf 9,5 bis 11 eingestellt worden ist. "Stabil bleiben" bedeutet, daß wenigstens 90 % der Feststoffanteile des Latex nach einer halben Stunde in dem oben angegebenen pH-Bereich dispergiert verbleiben.

Beispiele für geeignete Latices sind die obige Prüfwerte aufweisenden üblichen Latices mit einem pH-Wert von wenigstens 6, die als Copolymer einer Vinylcarbonsäure (z.B. Acrylsäure) mit wenigstens einem zusätzlichen polymerisierbaren Monomer mit Doppelbindung, wie beispielsweise einem vinylaromatischen Kohlenwasserstoff (z.B. Styrol oder α -Methylstyrol) und vinylaliphatischen Kohlenwasserstoffen (z.B. Butadien) sowie Derivaten von Acrylsäure (z.B. Acrylnitril, Acrylsäureester und -amide) und Substanzen, wie beispielsweise Vinylchlorid, gebildet worden sind. Acryl- und Styrol-Butadien-Latices werden bevorzugt. Weitere Beispiele sind Butadien-acrylnitril-, Polystyrol- und Vinylpyridin-Latices.

809842/0828

Für die Zwecke der Erfindung brauchbare Urethan-Präpolymere werden durch Blockierung eines Polyoxyalkylenpolyols mit einem Überschuß eines Polyisocyanats, z.B. Toluylendiisocyanat, gewonnen. Vor dem Blockieren sollte das Polyol ein Molekulargewicht von etwa 200 bis 20 000, vorzugsweise von etwa 600 bis 6000 haben. Die Hydroxylfunktion des Polyols und die entsprechende Isocyanatfunktion beträgt nach der Blockierung 2 bis etwa 8. Wenn Überzüge oder Folien aus Präpolymeren mit einer Isocyanatfunktion von etwa 2 gebildet werden, ist das resultierende Produkt im wesentlichen linear und hat eine gegenüber einer vernetzten Struktur weniger gute Zugfestigkeit. Demzufolge kann man, wenn die Isocyanatfunktion etwa 2 beträgt, ein Vernetzungsmittel zusetzen; jedoch lassen sich auch die nicht vernetzten linearen Strukturen erfundungsgemäß herstellen. Für Polyurethansysteme geeignete Vernetzungsmittel sind dem Fachmann bekannt. Es gehören dazu beispielsweise Toluyl-2,4,6-triamin, Ethylendiamin, Diethanolamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin und Ethanolamin.

Beispiele für geeignete Polyole (die mit Polyisocyanaten verkappt werden können) sind: (A) im wesentlichen lineare Polyole, die beispielsweise durch Reaktion von Ethylenoxid mit Ethylen-glykol als Initiator gebildet werden. Wie zuvor erwähnt, kann man Gemische von Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden einsetzen, vorausgesetzt, der Anteil an Ethylenoxid beträgt wenigstens 50 Mol.%. Wenn es sich bei den linearen Polyäthern

809842/0828

um Gemische aus Ethylenoxid mit z.B. Propylenoxid handelt, kann das Polymer entweder ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer sein, und die Endgruppen können entweder Oxyethylen- oder Oxypropylengruppen sein. Eine zweite Klasse von Polyolen (B) enthält solche mit 3 oder mehr Hydroxylgruppen. Polyole dieser Art werden bekanntlich durch Umsetzung von Alkylenoxiden mit einem mehrwertigen Initiator, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Pentaerythrit usw. hergestellt. Für die Herstellung der Polyole B kann man als Alkylenoxid Ethylenoxid oder Gemische aus Ethylenoxid mit anderen Alkylenoxiden benutzen, wie zuvor beschrieben. Weitere Beispiele für brauchbare Polyole sind (C) linear verzweigte mehrwertige Polyole der zuvor als A und B beschriebenen Art zusammen mit einem Initiator oder Vernetzer. Ein spezielles Beispiel für die Gruppe C ist ein Gemisch aus Polyethylenglykol (Molekulargewicht etwa 1000) mit Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Glycerin. Dieses Gemisch kann man anschließend mit einem Überschuß eines Polyisocyanats zu einem für die erfundungsgemäßen Zwecke brauchbaren Präpolymeren umsetzen. Alternativ kann man die linearen oder verzweigten Polyole (beispielsweise Polyethylenglykol) getrennt mit einem Überschuß an Polyisocyanat reagieren lassen. Auch der Initiator, z.B. Trimethylolpropan, kann gesondert mit dem Polyisocyanat umgesetzt werden. Anschließend kann man durch Kombination der beiden verkappt n Substanzen das Präpolymere bilden.

809842/0828

Zur Herstellung der Präpolymeren geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Toluylen-2,4-diisocyanat, Toluylen-2,6-Diisocyanat, als Handelsprodukte gebräuchliche Gemische von Toluylen-2,4- und -2,6-diisocyanaten, Ethylendiisocyanat, Ethyliden-diisocyanat, Propylen-1,2-diisocyanat, Cyclohexylen-1,2-diisocyanat, Cyclohexylen-1,4-diisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, 3,3'-Diphenyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylen-diisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-biphenylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,10-Decamethylendiisocyanat, 1,5-Naphthalindiisocyanat, Cumén-2,4-diisocyanat, 4-Methoxy-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Chlor-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Brom-1,3-phenylendiisocyanat, 4-Ethoxy-1,3-phenylendiisocyanat, 2,4'-Diisocyanatodiphenyläther, 5,6-Dimethyl-1,3-phenylendiisocyanat, 2,4-Dimethyl-1,3-phenylen-diisocyanat, 4,4'-diisocyanatodiphenyläther, Benzidindiisocyanat, 4,6-Dimethyl-1,3-phenylendiisocyanat, 9,10-Anthracen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodibenzyl, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenylmethan, 2,6-Dimethyl-4,4'-diisocyanato-diphenyl, 2,4-Diisocyanatostilben, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diisocyanatodiphenyl, 1,4-Anthracendiisocyanat, 2,5-Fluorendiisocyanat, 1,8-Naphthalindiisocyanat, 2,6-Diisocyanatobenzfuran, 2,4,6-Toluylen-triisocyanat und p,p',p"-Triphenylmethantriisocyanat.

Geeignete für die Herstellung der Präpolymeren brauchbare Initiatoren sind beispielsweise Propylenglykol, Trimethylen-glykol, 1,2-Butylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol,
809842/0828

1,5-Pentandiol, 1,2-Hexylenglykol, 1,10-Decandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 2-Buten-1,4-diol, 3-Cyclohexen-1,1-dimethanol, 4-Methyl-3-cyclohexen-1,1-dimethanol, 3-Methylen-1,5-pentandiol, Diethylenglykol, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 3-(2-Hydroxyethoxy)-1,2-propandiol, 3-(2-Hydroxypropoxy)-1,2-propandiol, 2,4-Dimethyl-2-(2-hydroxyethoxy)-methylpentandiol-1,5, 1,1,1-tris/(2-Hydroxyethoxy)methyl⁷ethan, 1,1,1-tris/(2-Hydroxypropoxy)methyl⁷propan, Triethanolamin, Triisopropanol-amin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydrochinon, 4,6-di-Tertiärbutylcatechol, Catechol und Orcinol.

Beispiele 1 bis 9

Vergleich von erfindungsgemäßen Codispersionen mit mittels Lösungsmitteln angesetzten Polyurethanen

Es wurden acht Codispersionen mit in einem SBR- oder Acryl-latex dispergiertem oxim-verkapptem Urethan hergestellt. Für die Gewinnung der Codispersionen wurde ein Urethan-Präpolymer im Gemisch mit einer theoretisch für die Blockierung der vorhandenen Isocyanatgruppen ausreichenden Menge an Butanon-oxim eingesetzt. Bei einigen der Ansätze wurde als Lösungsmittel für das Präpolymere Butylcellosolveacetat verwendet. Die Verkappungsreaktion war exotherm. Nachdem die exotherme Reaktion abgelaufen war, wurde das Reaktionsgemisch etwa 30 Minuten lang auf 50 bis 65°C erhitzt. Es wurde die NCO-Zahl be-

stimmt, und unter Röhren wurde das Gemisch dem Latex, der mit destilliertem Wasser verdünnt worden war, zugegeben. Die NCO-Zahl gibt die Mole an NCO-Gruppen je Mol verkapptem Präpolymeren an und ist ein Anzeigewert für das Ausmaß der erreichten Verkappung. Die bei der Herstellung der acht Proben benutzten Parameter sind in der nachfolgenden Tabelle 1 veranschaulicht.

809842/0828

Tabelle 1

<u>Beispiel</u>	<u>Art des Urethans (1)</u>	<u>Butylcellosolve-Lösungsmittel</u>	<u>NCO-Zahl</u>	<u>Latexarten (4)</u>	<u>% Feststoff in Codispersion (5)</u>
1	B (3)	nein	0,059	Acryl	25 %
2	A (2)	nein	0,079	SBR	25 %
3	B	nein	0,076	SBR	35 %
4	A	nein	0,442	Acryl	35 %
5	B	ja	0,095	SBR	35 %
6	A	ja	0,145	Acryl	35 %
7	B	ja	0,087	Acryl	25 %
8	A	ja	0,069	SBR	25 %

(1) In jedem Beispiel wurden etwa 29 Teile an Präpolymer eingesetzt.

(2) A = Präpolymer, hergestellt aus 2 Molen Poly(oxyethylen)diol (MW 1000), 1 Mol TMOP und 110 % TDI, bezogen auf die theoretisch erforderliche Menge zum Verkappen aller OH-Gruppen.

(3) B = Präpolymer, hergestellt aus 2 Molen Poly(oxyethylen)diol (MW 1000), 0,66 Molen TMOP und 105 % TDI, bezogen auf die theoretisch zum Verkappen aller OH-Gruppen erforderlichen Menge.

(4) Der Acryllatex war Darex 510L. Der SBR-Latex war Darex 510L. Beide Latices sind von W.R. Grace & Co. erhältliche Handelsprodukte. In jedem Beispiel wurden 71 Teile des Latex verwendet.

(5) Da das Präpolymer mit Wasser mischbar ist, wurde der % Feststoff im wesentlichen vollständig von dem Polymer-Latex gestellt.

809842/0828

Mit den Codispersionsproben wurden Vliesstoffe aus Polyester gesättigt. Alle Proben wurden 1 Minute lang bei 205°C gehärtet. An den gehärteten Proben wurde die Zugfestigkeit sowohl im trockenen Zustand als auch feucht und nach Einweichen in Perchlorethylen bestimmt. Es wurde auch die Dehnung in Prozent ermittelt.

Es wurde noch eine neunte Probe hergestellt und dazu die besten der in den ersten acht Proben eingesetzten Arbeitsbedingungen benutzt. Diese unter optimierten Bedingungen hergestellte Probe wurde ebenfalls untersucht.

Als Vergleich wurden zwei Polyurethan-Ansätze mit Lösungsmitteln hergestellt und untersucht. Als Polyurethane wurden Permuthane U-6366 und Witcobond Y-307 (Witco Chemical Corp.) verwendet. Jedes der Polyurethane wurde in Form einer 9 %-igen Lösung des Polyurethans in einem Toluol/Alkohol-Gemisch eingesetzt; dadurch wurde die Sättigung des Stoffgebildes erleichtert. Der benutzte Polyurethangehalt war vergleichbar den Gehalten in den eingesetzten Codispersionen.

Als weiterer Vergleich wurde ein Polyesterstoffgebilde mit einer Acrylharzemulsion (Rhoplex, Handelsprodukt der Firma Rohm und Haas) gesättigt und, wie zuvor beschrieben, gehärtet.

809842/0828

2814815

- 30 -

Die Prüfungsergebnisse für diese Proben sind in der folgenden
Tabelle 2 wiedergegeben.

809842/0828

Tabelle 2

<u>Beispiel</u>	<u>Viskosität(1)</u>	<u>Zugfestigkeit</u>			<u>% Dehnung(1)</u>
		<u>trocken(1)</u>	<u>feucht(1)</u>	<u>Perchlorethylen(1)</u>	
1	1	20,0	18,5	7,5	27,9
2	1	26,0	33,0	4,5	26,4
3	1	15,8	16,5	1,2	34,5
4	10	30,5	28,5	16,2	28,2
5	8	20,0	19,0	1,7	61,8
6	10	22,0	14,0	13,4	27,0
7	1	27,3	25,5	13,0	28,2
8	1	20,0	17,5	1,4	20,0
Durchschnitt von 8		22,7	21,6	7,4	31,8
9	1	18,0	16,3	13,4	25,2
Polyurethan A (2)		16,5	16,7	12,0	25,5
Polyurethan B (3)		15,3	15,2	11,0	25,8
Acryl-Latex (4)		14,8	12,2	4,2	30,0

- 31 - 2814815

(1) Bestimmt gemäß TAPPI T-494, so modifiziert, daß eine konstante Dehnungsgeschwindigkeit von 30,48 cm/Min. benutzt wurde; der anfängliche Abstand der Einspannklemmen betrug 10,16 cm. Die Proben waren 2,54 cm groß. Die Trocken-Zugfestigkeit wurde an Proben bestimmt, die wie beschrieben konditioniert waren. Die Feucht-Zugfestigkeit wurde an Proben bestimmt, die vor dem Prüfen 5 Minuten lang in Wasser getaucht worden waren. Die Perchlorethylen-Testproben waren 60 Minuten lang geweicht. Die Dehnung wurde bei Probenbruch gemessen.

(2) Polyurethan A war Permuthane U-6366, gelöst in Toluol/Alkohol-Gemisch mit einem Gehalt von etwa 9 Gew. %.

(3) Polyurethan B war Witcobond Y-307, gelöst in Toluol/Alkohol mit einem Gehalt von etwa 9 Gew. %.

(4) Der Acryl-Latex war Rhoplex HA-8 (Rohm und Haas).

809842/0828

Aus Tabelle 2 läßt sich erkennen, daß die Eigenschaften der Acryllatex-Codispersionen besser waren als die des Acryl-latex als solchem. Auch die Eigenschaften der SBR-Latices waren verbessert. Die Acryllatex-Codispersionen zeigten ver-besserte Zugfestigkeit nach Einweichen in Perchlorethylen gegenüber den SBR-Latices.

Die Acryl-Codispersionen waren hinsichtlich aller geprüften Eigenschaften den Polyurethan-Lösungen gleichwertig.

Beispiele 10 bis 13

In den Beispielen 10 bis 13 wurde ein Urethan-Präpolymer mit Butanonoxim vermischt. Es fand zunächst exotherme Reaktion statt, und danach wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches etwa eine halbe Stunde lang bei 55 bis 60°C gehalten. Das Gemisch wurde einem wäßrigen Polymerlatex zugesetzt, der mit einer so ausreichenden Menge an Wasser verdünnt worden war, daß in dem Latex/verkappten Präpolymer-Reaktionsgemisch der Wert für "% Feststoffe" 20 bis 35 % betrug. Mit der Codisper-sion wurde ein Polyestergewebe gesättigt und 1 Minute bei 205°C gehärtet. Weitere Einzelheiten der Herstellung und der Eigenschaften des resultierenden Produktes sind in Tabelle 3 veranschaulicht.

Tabelle 3

Bei- spiel	Prä- polymer ¹	Butanon- oxim ²	Typ ²	Menge	Latex			physikalische Eigenschaften ⁴		
					endgültiger Feststoff ³	% Feststoff	Dehnung	Trocken- Zugfestig- keit	Feucht- Zugfestig- keit	Perchlor- ethylen- Zugfestig- keit
10	A	207 g	45,6 g Acryl	1315 g	33 %	18	16	13,0	25 %	
11	B	25 g	5,5 g SBR	139 g	35 %	15,8	16,5	1,2	34,5 %	
12	C	30 g	5,5 g Acryl	148 g	20 %	17,5	14,2	6,0	26,7 %	
13	A	103 g	22,8 g Acryl	660 g	25 %	30,0	26,8	18,0	31,8 %	

1) Die Präpolymeren A und B sind in Tabelle 1 beschrieben. Präpolymer C war das Reaktionsprodukt von PEG - 1000, Trimethyloläthan und Glycerin (1:2:1) mit 110 % TDI.

2) Acryl-Latex = Darex 410L, W. R. Grace & Co.
SBR-Latex = Darex 510L, W. R. Grace & Co.

3) Entmineralisiertes Wasser war in der Präpolymer-Latex-Codispersion in einer solchen Menge vorhanden, daß der angegebene % Feststoff-Wert erreicht wurde. Im Beispiel 12 enthielt das Wasser 0,5 g eines Tensids (Irganox 100, Ciba-Geigy). Im Beispiel 13 enthielt das Wasser 21 g Pluronic L-64 und 76 g Isopropanol.

4) wie in Tabelle 2 angegeben gemessen

809842 / 0828

Beispiel 14

Durch Vermischen von 14 000 g des Urethan-Präpolymers, das in Tabelle 1 als Präpolymer A beschrieben ist, mit 3080 g Butanonoxim wurde eine stabile, wässrige Dispersion an verkapptem Urethan-Präpolymer hergestellt. Nachdem die Verkap- pungsreaktion stattgefunden hatte, wurde das Reaktionsprodukt in 2980 g entionisiertem Wasser, das 1225 g Eisessig enthielt, gelöst. Die fertige Lösung des verkappten Polymeren in der wässrigen Essigsäure enthielt 76,5 % Gesamtfeststoff bei einem pH-Wert von 3,6. Die Viskosität betrug 3600 Centipoises (Cps) bei 30°C.

Zur Herstellung eines Überzugs wurde die Lösung auf eine Oberfläche aufgestrichen und 3 Minuten lang bei 150°C gehärtet. Die Härtung konnte mit oder ohne Katalysator erreicht werden. Wenn ein Katalysator benutzt wurde, eigneten sich dazu Stoffe, wie beispielsweise Diethylenamin und ähnliche niedrig molekulare Polyalkylenpolyamine mit 1 bis 1 - 9 Kohlenstoffatomen und 2 - 5 Stickstoffatomen. Die gebildeten Überzüge hatten eine nicht klebrige Oberfläche und zeichneten sich weiterhin dadurch aus, daß sie "glänzend" waren. Die Oberfläche war darüber hinaus hart und beständig und vergleichbar solchen Überzügen, die aus mit Lösungsmittel angesetzten Polyurethan- systemen erhältlich sind.

809842/0828

Beispiel 15

Zu 6652 g der in Beispiel 14 hergestellten wässrigen Dispersion von verkapptem Präpolymeren wurden 12 595 g carboxyliertes SBR (55 % Feststoff - Darex 510L, erhältlich von W.R. Grace & Co.) und 730 g konzentriertes NH_4OH zusammen mit 3330 g H_2O zugegeben. Nach Rühren entstand eine gleichförmige Codispersion von Latex und verkapptem Präpolymeren. Das Gemisch hatte einen End-Feststoffgehalt von 39,6 %, einen pH-Wert von 9,6, eine Viskosität von 610 Cps bei 25° und sah cremeweiß aus. Die Codispersion war über eine Anzahl von Einfrier-Auftau-Zyklen stabil und zeigte darüber hinaus ausgezeichnete mechanische Stabilität, d.h. es erfolgte, wenn überhaupt, nur geringes Absetzen.

Beispiel 16

Zu 3209 g des in Beispiel 14 hergestellten verkappten Präpolymeren wurden 48 g Diphenyldinatriumsulfonat-Tensid, 195 g entmineralisiertes Wasser, 13 090 g Acryllatex (47,3 % Feststoff - Darex 410L, W.R. Grace & Co.), 245 g konzentriertes NH_4OH und 8220 g entmineralisiertes Wasser zugesetzt. Die Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge nacheinander zugegeben. Nach dem Vermischen betrug der End-pH-Wert der Codispersion 9 bis 10, der Gesamtfeststoffgehalt 31 % und die Viskosität 500 bis 1000 Cps. Die Codispersion hatte ausgezeichnete mechanische Stabilität und war über eine Reihe von Einfrier-Auftau-Zyklen stabil.

809842/0828

Beispiel 17

Unter Verwendung von 8295 g des wie in Tabelle 1 beschriebenen Präpolymeren B, 1105 g Butanonoxim, 365 g Eisessig und 4420 g entmineralisiertem Wasser wurde eine Codispersion hergestellt. Die Reaktionskomponenten wurden wie in Beispiel 14 zu einer stabilen wässrigen Dispersion des verkappten Präpolymeren vermischt. Der Dispersion des verkappten Präpolymeren wurden 3318 g entmineralisiertes Wasser, das 830 g Diphenyldinatrium-sulfonat-Tensid enthielt, zugesetzt. Nach der Zugabe des Wassers wurden 9014 g Acryl-Latex (Darex 410L) und 8295 g Acryl-Latex (Tylac 5040, 48,4 % Feststoff, Reichold Company) zugesetzt und danach 1659 g NH_4OH , 5530 g entmineralisiertes Wasser, 33,2 g Tensid (Polysol PL5, Polymeric Chemicals) und 553 g Verdickungsmittel (Acrylsol, Rohm and Haas Company) zugefügt. Der pH-Wert der resultierenden Codispersion betrug 9,5 bis 10, die Viskosität 600 bis 1000 Cps und der Feststoffgehalt etwa 40 %. Wie in den vorhergehenden Beispielen hatte die Codispersion gute mechanische Stabilität und war beständig gegen Einfrier-Auftau-Zyklen. In diesem Beispiel hergestellte Codispersionen hatten beigefarbene oder weiße Tönung.

Herstellung von Präpolymeren

Das in Tabelle 1 beschriebene Präpolymer A wurde durch Vermischen von 2 Moläquivalenten Polyethylenglykol mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1000 (PEG - 1000) und einem

Moläquivalent Trimethylolpropan (TMOP) hergestellt. Die Mischung wurde zur Entfernung von Wasser bei einem Druck von 5 bis 15 Torr bei 100 bis 110°C getrocknet. Das resultierende getrocknete Gemisch wurde langsam während einer Zeitdauer von einer Stunde einem 6,65 Moläquivalente Toluylendiisocyanat (TDI) enthaltenden Behälter zugegeben, und dabei wurden das TDI und das Polyolgemisch gerührt. Die Temperatur wurde bei 60°C gehalten. Das Gemisch wurde dann noch drei Stunden lang weiter gerührt und während dieser Zeit bei 60°C gehalten. Anschließend wurden weitere 1,05 Moläquivalente TDI zugegeben und abermals eine Stunde lang weiter gerührt, während die Temperatur bei 60°C gehalten wurde. Das fertige Reaktionsgemisch enthielt einen 10 %igen molaren Überschuß an TDI. Alle Hydroxylgruppen waren mit Isocyanat verkappt und infolge Vernetzung des Polyols mit dem TDI entstand eine gewisse Kettenverlängerung.

Das in Tabelle 1 beschriebene Präpolymer B wurde in ähnlicher Weise wie das Präpolymer A hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß 0,66 Moläquivalente an TMOP für jede 2 Moläquivalente an PEG - 1000 verwendet wurden. Die Menge an in der anfänglichen Verkappungsreaktion mit TDI eingesetztem TDI betrug 92 % der theoretisch für die Verkappung aller Hydroxylgruppen in dem Polyolgemisch erforderlichen Menge. Anschließend wurden zusätzlich 13 % TDI zugegeben und so ein theoretischer molarer Überschuß von etwa 5 % vorgesehen.

809842/0828

2814815

- 38 -

Wie aus der Beschreibung und den Ansprüchen zu erkennen, bezieht sich die Erfindung auf die beschriebenen wässrigen Dispersionen der verkappten hydrophilen Polyäther-Urethan-Präpolymeren und deren Codispersionen mit synthetischen polymeren Latices. Die Erfindung umfaßt auch Verfahren zur Herstellung der Dispersionen sowie von Polyurethan-Überzügen und Filmen und Folien, die daraus gewonnen werden können. Die erfindungsgemäßen Dispersionen und Codispersionen sind charakterisiert durch gute mechanische Stabilität und Beständigkeit gegen Einfrier-Auftau-Zyklen. Die daraus hergestellten Überzüge, Folien bzw. Filme und imprägnierten Stoffe haben gute physikalische Eigenschaften. Überzüge und Filme bzw. Folien, die aus Acryl-Latex enthaltenden Codispersionen gefertigt werden, besitzen physikalische Eigenschaften, chemische Beständigkeit gegen Lösungsmittel und dergleichen, die vergleichbar sind denjenigen, die mit Lösungsmittel enthaltenden Urethan-Systemen herstellbar sind.

me:bü

809842/0828

THIS PAGE BLANK (USPTO)